

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-200928

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月5日

C 07 C 1/20
B 01 J 29/04
29/28
C 07 C 11/02

6692-4H
7059-4G
7059-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 低級オレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-42492

⑰ 出 願 昭60(1985)3月4日

⑱ 発 明 者 川 村 吉 成 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑱ 発 明 者 河 野 保 男 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑱ 発 明 者 神 徳 泰 彦 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑱ 発 明 者 宮 本 勉 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑱ 発 明 者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
⑳ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

低級オレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒を用いてメタノールおよび／またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造するにあたり、炭素数1～8の1価アルコールを結晶化剤として用いて調製される組成式



(式中、 M^1 はアルカリ金属または水素、 M^2 はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、銅、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた一種または二種以上の2価金属、 M^3 はアルミニウムまたはガリウムを示す。また、 $0.1 < a < 2.0$ 、 $b > 0$ 、 $20 < c < 500$ 、 $0 < n < 30$ である。)

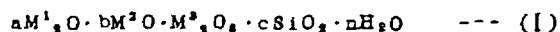
で表わされる2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを触媒として用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。

本発明は低級オレフィンの製造方法に関し、詳しくは特定の結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを触媒として用いることにより、メタノール、ジメチルエーテルからエチレンやプロピレン等の低級オレフィンを効率良く製造する方法に関する。

従来、各種の結晶性シリケートを触媒として用いてメタノールやジメチルエーテルから炭化水素を製造する方法が知られている。例えばモービルオイル社によるZSM-5ゼオライトはメタノールを原料として、炭素数10までのガソリン留分を主体とする炭化水素を合成するのにすぐれており、その触媒としての寿命も比較的長く安定した活性を示すものであるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するには不適当なものである。また、同じくZSM-34ゼオライトは、メタノールから低級オレフィンを製造するための触媒としてエチレン、プロピレン等への高い選択性を示すが、活性低下が極めて早く、実用的なものとは

言えない。しかも、これらZSM系ゼオライトは調製過程において高価な有機アミンを結晶化調整剤として用いることが必要であり、製造コストが高いという難点がある。

本発明者らは、メタノールやジメチルエーテルを原料として、エチレンやプロピレン等の低級オレフィンを効率良く製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の結晶化剤の存在下に調製される2価金属を含有する特定の組成の結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを触媒として用いることにより目的とする低級オレフィンを高い選択率にて安定して製造できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち本発明は、触媒を用いてメタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造するにあたり、炭素数1~8の1価アルコールを結晶化剤として用いて調製される組成式



(式中、 M^1 はアルカリ金属または水素、 M^2 はカル

通常ゼオライト合成で使用されているものであれば特に制限はなく、例えば水ガラス、シリカゾル、シリカゲル、シリカあるいはメタケイ酸ナトリウムなどが使用できるが、水ガラスとシリカゾルが特に好適に用いられる。

一方、 M^1_2O において、 M^1 はアルカリ金属または水素を示すものであるが、ここで M^1 としては具体的にリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等であり、特にナトリウムが好適である。この M^1_2O で表わされるアルカリ金属源としては、種種のものがあげられるが、具体的には水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ソーダ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用される。

次に M^2O で示される2価金属において、 M^2 はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、銅、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた一種または二種以上の2価金属を示すものである。2価金属源としては、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、銅、ニッケルおよびコバルトの化合物、具体的には酢

シウム、マグネシウム、ストロンチウム、マンガン、銅、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた一種または二種以上の2価金属、 M^3 はアルミニウムまたはガリウムを示す。また、 $0.1 < a < 2.0$, $b > 0$, $20 < c < 500$, $0 < d < 30$ である。)

で表わされる2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを触媒として用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法を提供するものである。

本発明の方法において触媒として用いる前記組成式(I)で表わされる2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートは、 M^1_2O , M^2O , $M^3_2O_3$ および SiO_2 (M^1 , M^2 および M^3 は前記のとおり)の各供給源を水性媒体中で結晶化剤である炭素数1~8の1価アルコールの存在下に水熱反応させることにより製造することができる。

上記結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを調製する際に用いる SiO_2 源としては、

酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、酢酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、酢酸銅、硝酸銅、塩化第二銅、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルトなどがあり、これらを単独であるいは混合して用いれば良い。

また、 $M^3_2O_3$ において M^3 はアルミニウムまたはガリウムを示すものである。ここで Al_2O_3 源すなわち酸化アルミニウム源としては、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、アルミナゾル、アルミナ等が使用できるが、特にアルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムが好ましい。一方、 Ga_2O_3 源すなわち酸化ガリウム源としては、硝酸ガリウム、塩化ガリウム、水酸化ガリウム等が使用できるが、硝酸ガリウムが好ましい。

本発明の方法に用いる2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートは、上述

の各供給源を水性媒体中で水熱反応させることによつて調製されるが、この反応において結晶化剤として炭素数1～8の1価アルコールを用いることが必要である。この1価アルコールとしては、好ましくは炭素数1～8の直鎖アルコール、具体的にはn-プロパノール、n-ブタノールなどがあるが、特にn-ブタノールを最適なものとしてあげることができる。

結晶化剤(結晶化調整剤)としてテトラ-n-プロピルアンモニウムブロミド(TPABr)を用いるZSM-5と比べ、本発明の如くアルコールを用いるゼオライトでは次の点で、メタノールやジメチルエーテルからエチレンやプロピレンの選択性が高いものと考えられる。

すなわち、TPABrを用いるZSM-5では仕込みの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きいほど結晶化が速いが、アルコールを用いるZSM-5型ゼオライトでは逆に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さいほど、つまりAl等の3価金属が多いほど結晶化が速く、また3価金属を用いない場合にはZSM-5型ゼオライトは合成できな

い。したがつて、アルコールを用いて合成されたゼオライトでは、そのX線回折パターンはZSM-5と類似しているが、メタノール転化反応に作用するAl等の3価金属の分布がZSM-5と異なっているものと考えられる。即ち、アルコールを用いるゼオライトでは、ZSM-5とは逆にAl等の3価金属量の多い核が形成され、結晶の成長と共に外側に向かつてAl等の3価金属の少ない結晶となつていものと考えられる。

その結果、本発明の如く結晶化剤としてアルコールを用いるゼオライトでは、結晶の外表面あるいはその近傍での酸点が抑制され、しかも結晶粒径が大きいために、結晶内の分子形状選択性が高まり、メタノールからのエチレンやプロピレン等の低級オレフィンへの選択性が高いものと考えられる。また、水熱合成時に2価金属を添加することにより、結晶性が良好となる傾向が見られ、特にMg, Ca, Sr, Mn等ではさらにカーボン生成による活性劣化の原因となる強酸点を制御しているものと考えられる。

水熱反応を行なう反応混合物の組成は、次のような割合で調合することが好ましい。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比): 20～500、さらに好ましくは40～300

(ここで Al_2O_3 の代わりに Ga_2O_3 を用いるときは、 $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (モル比): 20～300、さらに好ましくは50～200)

OH^-/SiO_2 (モル比): 0.05～1.0、さらに好ましくは0.1～0.5

$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (モル比): 10～300、さらに好ましくは30～250

$\text{M}^{2+}/\text{SiO}_2$ (モル比): 0.001～0.05、さらに好ましくは0.002～0.02

炭素数1～8の1価アルコール/ SiO_2 (モル比): 0.1～5、さらに好ましくは0.5～4

この範囲の組成を有する混合物を得るために、前述した各化合物を加え、さらにpH調整のため適宜塩酸、硫酸、硝酸等の酸あるいはアルカリ金属の水酸化物を添加することもある。有効である。

このようにして得られた混合物を、常圧下ある

いは自己圧力下で80～220℃、好ましくは150～190℃にて約1時間～2ヶ月間、好ましくは5～50時間密閉容器内で加熱攪拌すればよい。反応生成物はろ過あるいは遠心分離等により分離し、水洗により余剰のイオン性物質を除去した後、乾燥する。

このようにして2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートが得られるが、このものはアルカリ金属塩型(前記(I)中の M^1 がアルカリ金属)となつてい。このアルカリ金属塩型の2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートは常法により、例えば塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸やギ酸、酢酸などの有機酸と反応させて、もしくはアンモニウム塩と反応させた後焼成するなどの処理を行なうことによつて、アルカリ金属の一部または全部をプロトン(H^+)で置換して、水素型の2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートに変換させることができる。触媒として使用する場合には、炭素数1～8の1価アルコールを結晶化剤

として合成したアルミノシリケートあるいはガロシリケートに元素周期表のⅠA, ⅡA, ⅢA, ⅣA, ⅤA, ⅥA, ⅦA, Ⅷ族及び希土類に属する1種以上の金属をイオン交換法あるいは含浸法によつて変性しても良い。

ここで得られる2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートは、組成式として前記式(I)で表わされるものであり、また、結晶構造を示すX線回折パターンについては、既に出願された特開昭58-62121, 特開昭58-110418号明細書の表-1に表わされたものと基本的には同じものである。これは、本発明におけるアルミノシリケートあるいはガロシリケートでは、2価金属がイオン交換的に結合しているため、結晶構造の骨格そのものにはほとんど影響を与えないことによるものと考えられる。

以上のような組成式ならびにX線回折パターンを有する2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを調製するには、既に前述した如き炭素数1~8の1価アルコール、特に

行なうことができるが、例えば反応温度250~500℃、重量時間空間速度(WHSV)0.1~20 hr⁻¹、好ましくは1~10 hr⁻¹、全圧力0.1~100気圧、好ましくは0.5~10気圧の条件下で行うことができる。

本発明の方法によれば、メタノールやジメチルエーテルから、安定した状態で高選択率、高収率にて低級オレフィンを製造することができる。なお、この際原料であるメタノール、ジメチルエーテルはスチーム等で希釈することなくそのまま用いても十分に高い選択率、収率にて低級オレフィンを製造することが可能である。さらに、本発明の方法に用いる触媒は、高価な有機アミンの代わりに安価な炭素数1~8の1価アルコール、特にn-ブタノール等のアルコールを結晶化剤として使用して調製できるため、この点からも本発明の方法は工業的に非常に有利なものであると言える。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

n-ブタノールを用いて反応を進行させればよく、従来のZSM-5ゼオライトを調製する場合のように高価な有機アミン類を用いる必要がない。

このようなアルミノシリケートあるいはガロシリケートは触媒としてそのまま使用することもできるが、ゼオライト触媒の粘結剤として通常使用される粘土、カオリン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナなどと混合し、成型して用いることもできる。

本発明の方法においては、このようにして得られた2価金属含有結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケートを触媒として、メタノールおよび/またはジメチルエーテルよりなる原料からエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造する。この際のメタノールおよび/またはジメチルエーテルの転化反応は、これら原料をガスとして供給し、固体である触媒と充分接触させ得るのであれば、どんな反応形態でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。また、この転化反応は、各種条件下で

調製例1~19(触媒の調製)

第1表に示す金属塩の所定量を水86gに溶解してA液とし、4号水ガラス(SiO₂ 24%, Na₂O 6.5%)61.1gを水64gに溶かし、これをB液とした。激しく攪拌しながらA液中にB液を加え、次に所定の塩基度になるように2.5規定硫酸水溶液18~24mlを加え、さらにn-ブタノール20mlを添加し、添加終了後も攪拌を約10分間続行して水性ゲル混合物を得た。次に、この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧力下180℃で16~20時間攪拌(500 r.p.m.)しながら水熱処理を行なった。また、2ℓオートクレーブの原料仕込みは300mlの場合の6倍量を用いた。反応混合物は遠心分離機を用いて固体成分と溶液部とに分け、固体成分は充分に水洗し、さらに120℃で一昼夜乾燥した。ここで得られた2価金属含有結晶性アルミノシリケートを空气中500℃で5時間焼成した。

次に、この焼成済みの2価金属含有結晶性アル

ミノシリケート 1 g に対し、0.6 規定塩酸水溶液あるいは 5 % 塩化アンモニウム水溶液を 13 ml の割合で混合し、室温下で 24 時間、攪拌処理を行つてナトリウムイオンをプロトンイオンあるいはアンモニウムイオンに交換した。その後、室温下で充分に水洗したのち 120 °C で乾燥し、さらに 500 °C で 5 時間空気中で焼成を行ない、水素型に変換した。この生成物は走査型電子顕微鏡による観察より $2 \sim 6 \times 4 \sim 16 \mu\text{m}$ の大きさを有する六角形の板状結晶であつた。典型的な例として調製例 17 の電子顕微鏡写真を第 1 図に、X 線回折パターンを第 2 図に示す。得られた水素型の 2 価金属含有結晶性アルミノシリケートの各種性状を第 1 表に示す。

比較調製例 1 (触媒の調製)

水 170 g に硝酸アルミニウム・9 水和物 1.17 g、硝酸コバルト・6 水和物 0.90 g、水酸化ナトリウム (95 %) 1.52 g およびテトラプロピルアンモニウムブロミド 8.10 g を順次溶解し、攪拌下に Catafoid SI-30 (SiO_2 30 ~ 31 %, Na_2O 0.37 ~ 0.46 %) 60 g を添加して水性ゲル混合物を得た。

に 500 °C で 3 時間空気中で焼成を行い、水素型に変換した。得られたものの結果について第 1 表に示す。

比較調製例 2

水 180 g に硝酸アルミニウム・9 水和物 0.94 g、酢酸マンガン・4 水和物 0.61 g、水酸化ナトリウム (95 %) 1.80 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド 10 g を順次溶解し、攪拌下でこれに Catafoid SI-30 (SiO_2 30 ~ 31 %, Na_2O 0.37 ~ 0.46 %) 60 g を添加して水性ゲル混合物を得た。

次に、この水性ゲル混合物を内容積 300 ml のオートクレーブに仕込み、自己圧力下 160 °C で 16 時間攪拌 (500 r.p.m.) しながら水熱処理を行なつた。反応混合物は遠心分離機を用いて固体成分と溶液部とに分け、固体成分は充分に水洗し、さらに 120 °C で一昼夜乾燥した。ここで得られたマンガン含有アルミノシリケートを空気中 500 °C で 5 時間焼成した。この生成物は約 $1 \times 2 \mu\text{m}$ の大きさを有する楕円状の結晶で、X 線回

Na_2O 0.37 ~ 0.46 %) 60 g を添加して水性ゲル混合物を得た。

次にこの水性ゲル混合物を内容積 300 ml のオートクレーブに仕込み、自己圧力下 160 °C で 16 時間攪拌 (500 r.p.m.) しながら水熱処理を行なつた。反応混合物は遠心分離機を用いて固体成分と溶液部とに分け、固体成分は充分に水洗し、さらに 120 °C で一昼夜乾燥した。ここで得られたコバルト含有アルミノシリケートを空気中 500 °C で 5 時間焼成した。得られたナトリウム型のコバルト含有アルミノシリケートの X 線回折パターンはモービル社の ZSM-5 と類似したものであつた。また、結晶粒径は走査型電子顕微鏡による観察より約 $1.5 \times 1.7 \mu\text{m}$ の大きさを有し、正六角形に近い板状結晶であつた。

次に、この焼成済みのコバルト含有 ZSM-5 1 g に対し、0.6 規定塩酸水溶液 13 ml の割合で混合し、室温下で 24 時間、攪拌処理を行つてナトリウムイオンをプロトンに交換した。その後、室温下で充分に水洗した後、120 °C で乾燥し、更

折パターンはモービル社の ZSM-11 と類似したものであつた。

次に、この焼成済みのマンガン含有 ZSM-11 1 g に対し、5 % 塩化アンモニウム水溶液 13 ml の割合で混合し、室温下で 1 時間、攪拌処理を行つてナトリウムイオンをアンモニウムイオンに交換した。この後、室温下で充分水洗した後、120 °C で乾燥し、更に 500 °C で 3 時間空気中で焼成を行い、水素型に変換した。得られたものの結果について第 1 表に示す。

比較調製例 3

調製例 1 ~ 19 において 2 価金属塩を使用しなかつたこと以外は、調製例 1 ~ 19 と同様にして、結晶性アルミノシリケートを調製した。この生成物は約 $3 \times 9 \mu\text{m}$ の大きさを有する六角形の板状結晶で、X 線回折パターンは基本的にはモービル社の ZSM-5 と類似したものであつた。得られたものの結果について第 1 表に示す。

調製例 20 ~ 26 (触媒の調製)

第 2 表に示す金属塩の所定量を水 32 g に溶解

し、攪拌下これに順次、Cataloid SI-30 (SiO_2 30～31%、 Na_2O 0.37～0.46%) 24.1g、水酸化ナトリウム(95%)の所定量を水50gに溶解した水溶液、2.5規定硫酸水溶液12mlおよびn-ブタノール10mlを加えた。添加終了後も攪拌を10分間続行して、水性ゲル混合物を得た。

次に、この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧力下175～180℃で17時間攪拌(500 r.p.m.)しながら水熱処理を行つた。反応混合物は遠心分離機を用いて固体成分と溶液部とに分け、固体成分は充分に水洗し、さらに120℃で一昼夜乾燥した。ここで得られた2価金属含有結晶性ガロシリケートを空气中500℃で5時間焼成した。

この生成物は走査型電子顕微鏡による観察より2～4×3～9μmの大きさを有する六角形の板状結晶であつた。また、調製例25で得られたコバルト含有結晶性ガロシリケートのX線回折パターンを第3図に示す。

と類似したものであつた。結果を第2表に示す。
比較調製例5

調製例20において2価金属塩を用いないこと以外は調製例20と同様にして、結晶性ガロシリケートを調製した。この生成物は約2×5μmの大きさを有する六角形の板状結晶で、X線回折パターンは基本的にはモービル社のZSM-5と類似したものであつた。結果を第2表に示す。

調製例27

硫酸アルミニウム・16～18水和物1.58g、酢酸マグネシウム・4水和物1.31gを水64gに溶かし、攪拌下、これに順次、Cataloid SI-30 (SiO_2 30～31%、 Na_2O 0.37～0.46%) 48.2gおよび水酸化ナトリウム(95%) 6.21gを水100gに溶解した水溶液、2.5規定硫酸水溶液24mlおよびn-ブタノール20mlを加えた。添加終了後も攪拌を約10分間続行して水性ゲル混合物を得た。

次に、この水性ゲル混合物を内容積500mlのセパラブルフラスコに仕込み、常圧下100℃で

次に、この焼成済みの2価金属含有結晶性ガロシリケート1gに対し、5%塩化アンモニウム水溶液13mlの割合で混合し、室温下で1時間、攪拌処理を行つてナトリウムイオンをアンモニウムイオンに交換した。その後、室温下で充分に水洗した後、120℃で乾燥し、更に500℃で3時間空气中で焼成を行い、水素型に変換した。なお、プロトン交換は0.6規定塩酸水溶液を用いて24時間処理でも行つた。結果を第2表に示す。

比較調製例4

水170gに硝酸カリウム・8水和物1.22g、水酸化ナトリウム(95%) 1.32gおよびテトラプロピルアンモニウムブロミド7.82gを順次溶解し、攪拌下、これにCataloid SI-30 (SiO_2 30～31%、 Na_2O 0.37～0.46%) 60gを添加して水性ゲル混合物を得た。次に、この水性ゲル混合物を比較調製例1と同様にして処理し、結晶性ガロシリケートを調製した。

この生成物は約1.1×1.4μmの大きさを有する結晶で、X線回折パターンはモービル社のZSM-5

1ヶ月間攪拌しながら水熱処理を行つた。反応混合物は遠心分離機を用いて固体成分と溶液部とに分け、固体成分は充分に水洗し、さらに120℃で一昼夜乾燥した。ここで得られたマグネシウム含有結晶性アルミノシリケートを空气中500℃で5時間焼成した。この生成物は約2×9μmの大きさを有する舟型の板状結晶であり、X線回折パターンは調製例25とほぼ同様なものであつた。

次に調製例1～19と同様に塩酸を用いてプロトン交換を行い、水素型の触媒を調製した。結果を第3表に示す。

調製例28

調製例27において、酢酸マグネシウム・4水和物1.31gの代わりに酢酸カルシウム・1水和物1.07gを使用したこと以外は、調製例27と同様にしてカルシウム含有結晶性アルミノシリケートを調製した。この生成物は約1×4μmの大きさを有する舟型の板状結晶であり、X線回折パターンは上記調製例27とほぼ同様なものであつた。結果を第3表に示す。

実施例 1 ～ 22 および比較例 1 ～ 3

上記調製例あるいは比較調製例で得られた結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケート粉末を圧力 400 kg/cm^2 で打錠し、次いでこれを粉砕して 12 ～ 24 メッシュにそろえたもの 1 ～ 2 ml を内径 10 mm の石英製の反応管に充填した。次いで、液状メタノールを 4 ml/hr の速度で気化器に送り、ここで 40 ml/min で送られてくるアルゴンガスと混合して、ほぼ常圧で反応管に送り、 $295 \sim 330^\circ\text{C}$ で反応を行つた。生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行つた。結果を第 4 表に示す。

実施例 23 ～ 28 および比較例 4, 5

上記調製例あるいは比較調製例で得られた結晶性アルミノシリケートあるいはガロシリケート粉末を圧力 400 kg/cm^2 で打錠し、次いでこれを粉砕して 12 ～ 24 メッシュにそろえたもの 1 ml を内径 10 mm の石英製の反応管に充填した。液状メタノールを 4 ml/hr の速度で気化器に送り、ここで 40 ml/min で送られてくるアルゴンガスと混合

して、ほぼ常圧で反応管に送り、5 時間後に所定の反応温度にセットし、温度一定で 12 時間活性の経時変化を調べた。結果を第 5 表に示す。ここでメタノール反応結果 (第 4, 5 表) の選択率は、ジメチルエーテルは未反応原料とみなし、それ以外の全生成物に対するカーボンベースの選択率である。

実施例 29

調製例 17 で得られた水素型のコバルト含有結晶性アルミノシリケートを用いて、実施例 23 ～ 28 と同様な条件下にて、反応温度を徐々に上げて行き再生 2 回を含め約 20 日間の寿命試験を行つた。結果を第 4 図に示す。2 回の再生後も活性は回復し、比較的安定した触媒性能を示すことを確認した。

実施例 30

調製例 9 で得られた水素型のコバルトおよびカルシウム含有結晶性アルミノシリケートを用いて、実施例 29 と同様な条件下にて、再生 4 回を含め約 40 日間の寿命試験を行つた。結果を第 5 図に

示す。実施例 29 に比べ、コバルトと更にカルシウムを含有することにより、活性の低下は抑制され、一層安定した触媒活性を示すことを確認した。

第 1 表

調 製 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
使用した金属塩量(%)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-18 H_2O$	0.81	0.79	3.16	1.58	1.05	0.79	0.65	0.43	4.86	4.86	0.65
	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	0.52	2.61	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	—	—	1.07	1.07	1.07	1.07	1.17	1.17	6.42	—	—
	$Sr(CH_3COO)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.21	—
	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.80
	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	4.32	—	—
	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
仕込み比	SiO_2/Al_2O_3 (モル比)	195	200	50	100	150	200	200	300	195	195	244
	M^2O/SiO_2 ()	0.010	0.050	0.025	0.025	0.025	0.025	0.033	0.033	Ca 0.025 Co 0.010	0.010	0.016
	H_2O/OH^- ()	194	194	194	194	194	194	224	224	194	194	194
	OH^-/SiO_2 ()	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
調製条件	温 度 (℃)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	時 間 (hr)	20	20	17	17	18	18	20	20	19	20	16
	オートクレーブの内容積(ℓ)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	2	2	0.3
	プロトン交換	HCl	NH ₄ Cl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	NH ₄ Cl	HCl
生成シリケート	比表面積 (m^2/g)	—	269.0	312.6	309.1	247.9	258.2	272.8	—	335.2	276.1	263.5
	結晶粒径 (μm)	3×9	2×6	3×6	3×8	4×9	4×11	3×7	3×7	3×6	6×16	3×8
	SiO_2/Al_2O_3 (モル比)	—	108.5	33.2	61.2	—	110.0	—	—	104.9	126.1	—
	2価金属含量 (wt%)	—	1.73	0.17	0.34	—	0.79	—	—	Ca 0.08 Co 0.02	0.70	—
	ナトリウム含量 (wt%)	—	0.03	0.01	0.01	—	0.01	—	—	0.01	0.03	—

第 1 表 (続き)

調 製 例		12	13	14	15	16	17	18	19	比較調製例1	比較調製例2	比較調製例3
使用した金属塩量(%)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-18 H_2O$	4.86	0.65	0.65	1.05	0.81	4.86	0.65	0.65	1.17 ^{*1}	0.94 ^{*1}	3.99
	$Mg(OH_2COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Sr(CH_3COO)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	3.66	2.45	0.98	—	—	—	—	—	—	0.51	—
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	—	—	—	0.72	0.36	4.32	2.91	—	0.90	—	—
	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	0.95	—	—	—
仕込み比	SiO_2/Al_2O_3 (モル比)	1.95	200	244	150	195	195	200	244	195	244	195
	M^2O/SiO_2 ()	0.010	0.050	0.016	0.010	0.005	0.010	0.050	0.016	0.01	0.008	—
	H_2O/OH^- ()	194	224	194	194	194	194	224	194	400	337	224
	OH^-/SiO_2 ()	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.10	0.12	0.25
調製条件	温 度 (℃)	180	180	180	180	180	180	180	180	160	160	180
	時 間 (hr)	20	20	16	19	20	17	20	17	16	16	20
	オートクレーブの内容積(ℓ)	2	0.3	0.3	0.3	0.3	2	0.3	0.3	0.3	0.3	2
	プロトン交換	HCl	HCl	NH ₄ Cl	HCl	HCl	HCl	NH ₄ Cl	NH ₄ Cl	HCl	NH ₄ Cl	HCl
生成シリケート	比表面積 (m^2/g)	333.4	—	—	335.2	—	351.9	—	245.5	366.6	302.2	348.6
	結晶粒径 (μm)	4×11	2×6	3×9	4×7	3×9	3×9	2×6	2×4	1.5×1.7	1×2	3×9
	SiO_2/Al_2O_3 (モル比)	104.3	—	—	—	—	107.2	—	—	215.5	227.9	111.0
	2価金属含量 (wt%)	0.10	—	—	—	—	0.02	—	—	0.08	0.60	—
	ナトリウム含量 (wt%)	0.01	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	0.02	0.01

*1 $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$

第 2 表

調 製 例		20	21	22	23	24	25	26	比較調製例 4	比較調製例 5
使用した金属塩量(%)	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.98	0.98	0.98	0.65	0.49	0.98	0.98	1.22	0.98
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	0.26	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	0.31	0.31	0.15	—	—	—	—
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	0.36	—	—	—
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—	0.36	—	—
仕込み比	$\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (モル比)	100	100	100	150	200	100	100	200	100
	$\text{M}^2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0	0
	OH^-/SiO_2 (モル比)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.27	0.22	0.22	0.10	0.22
	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (モル比)	225	225	225	225	184	225	225	384	225
	$\text{BuOH}^{*2}/\text{SiO}_2$ (モル比)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0	0.78
調製条件	温 度 (°C)	180	180	180	180	175	180	180	160	180
	時 間 (hr)	17	17	17	17	17	17	17	16	17
	プロトン交換	NH_4Cl	NH_4Cl	NH_4Cl	NH_4Cl	HCl	NH_4Cl	NH_4Cl	HCl	HCl
生成シリケート	比表面積 (m^2/g)	170.0	176.4	209.8	190.2	135.2	211.7	173.8	341.2	207.6
	結晶粒径 (μm)	4×9	3×5	3×7	3×6	2×3	3×6	3×5	1.1×1.4	2×5
	$\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (モル比)	—	41.1	39.9	57.7	—	41.6	—	102.3	42.9
	2価金属含量 (wt%)	0.84	0.33	0.77	0.48	0.23	0.60	0.72	0	0
	ナトリウム含量 (wt%)	0.28	0.14	0.22	0.13	0.16	0.11	0.09	0.01	0.11

*2 n - ブタノール

第 3 表

調 製 例		27	28
使用した金属塩量(%)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18\text{H}_2\text{O}$	1.58	1.58
	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.31	—
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	1.07
	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	—
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—
	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—
仕込み比	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	100	100
	$\text{M}^2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比)	0.025	0.025
	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (モル比)	165	165
	OH^-/SiO_2 (モル比)	0.30	0.30
調製条件	温 度 (°C)	100	100
	時 間 (hr)	720	720
	容器の内容積 (ℓ)	500	500
	プロトン交換	HCl	HCl
生成シリケート	比表面積 (m^2/g)	327.9	332.3
	結晶粒径 (μm)	2×9	1×4
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	69.6	65.1
	2価金属含量 (wt%)	0.16	0.09
	ナトリウム含量 (wt%)	0.03	0.02

第 4 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
触 媒		調製例 1 のもの	調製例 2 のもの	調製例 3 のもの	調製例 4 のもの	調製例 5 のもの	調製例 7 のもの	調製例 8 のもの	調製例 11 のもの	調製例 12 のもの	調製例 14 のもの	調製例 15 のもの	調製例 16 のもの	調製例 17 のもの	調製例 18 のもの
触媒に含まれる 2 価金属		Mg	Mg	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Cu	Mn	Mn	Co	Co	Co	Co
反応条件	反応温度 (°C)	300	310	300	310	300	320	330	300	310	310	300	300	300	310
	LHSV (hr ⁻¹)	2	2	2	2	2	2	4	2	4	2	2	2	2	2
反応結果	メタノール転化率 (%)	82.0	83.7	88.6	85.4	83.4	90.5	88.7	83.2	86.7	86.9	84.6	83.4	83.8	84.8
	有効転化率 (%)	20.5	36.7	16.2	25.8	35.9	46.8	39.6	28.4	35.2	31.1	28.0	31.4	37.6	44.0
	CH ₄	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2
	C ₂ H ₄	28.5	29.6	28.5	31.5	27.9	29.7	27.3	28.1	27.4	31.2	29.5	28.5	29.9	30.9
	C ₂ H ₆	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.2
	C ₃ H ₈	34.0	29.4	28.4	31.6	26.6	26.7	27.3	34.4	28.4	31.4	30.4	32.2	31.4	28.1
	C ₄ H ₁₀	1.8	1.0	3.1	2.8	1.1	1.5	1.3	1.7	1.6	1.8	2.0	1.9	1.7	1.7
	C ₄ H ₈	8.3	8.5	8.0	8.1	8.9	10.0	10.4	8.7	9.8	9.0	9.1	9.3	9.2	9.3
	C ₄ H ₆	2.7	3.0	5.8	4.1	2.8	4.2	3.2	3.0	3.1	3.2	3.3	3.2	3.3	3.5
	C ₅	3.9	4.1	4.0	3.4	3.2	3.5	2.8	3.8	4.3	4.0	4.2	3.9	4.1	3.8
	B.T.X. *3	3.0	4.2	3.2	4.6	5.1	5.3	4.5	3.4	3.4	3.9	4.1	3.4	4.3	3.5
	そ の 他	17.4	19.8	18.8	13.6	24.0	18.8	23.0	16.5	21.6	15.2	17.1	17.2	15.8	18.8
	C ₂ ~C ₄ のオレフィン	70.8	67.5	64.9	71.2	63.4	66.4	65.0	71.2	65.6	71.6	69.0	70.0	70.5	68.3

*3 ベンゼン、トルエン、キシレンを示す。

第 4 表 (続 き)

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 1	比較例 2	比較例 3
触 媒		調製例 19 のもの	調製例 20 のもの	調製例 21 のもの	調製例 22 のもの	調製例 23 のもの	調製例 24 のもの	調製例 25 のもの	調製例 26 のもの	調製例 27 のもの	調製例 28 のもの	比較調製例 1 のもの	比較調製例 2 のもの	比較調製例 4 のもの
触媒に含まれる 2 価金属		Ni	Cu	Mg	Mn	Mn	Mn	Co	Ni	Mg	Ca	Co	Mn	—
反応条件	反応温度 (°C)	300	320	310	300	300	320	295	310	300	300	305	315	295
	LHSV (hr ⁻¹)	2	2	2	2	2	2	4	2	4	4	2	2	2
反応結果	メタノール転化率 (%)	88.5	77.0	85.2	85.0	83.5	85.7	87.0	85.5	84.7	85.8	83.7	87.1	87.0
	有効転化率 (%)	39.0	14.0	21.5	15.9	22.9	22.0	20.4	19.9	30.3	26.3	23.7	21.1	28.9
	CH ₄	0.2	0.1	0.4	0.4	0.3	0.1	0	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1	0.6
	C ₂ H ₄	28.6	24.6	26.1	24.6	29.2	28.1	28.0	25.8	29.4	30.5	20.3	15.3	20.6
	C ₂ H ₆	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0
	C ₃ H ₈	27.6	33.0	34.5	31.7	32.5	35.4	31.3	31.9	28.7	29.6	24.7	21.6	24.5
	C ₄ H ₁₀	2.1	1.1	2.2	2.2	0.9	1.2	1.7	2.0	2.4	2.7	1.0	0.8	2.3
	C ₄ H ₈	9.5	7.6	9.0	8.7	9.1	8.6	9.6	10.0	9.7	10.6	7.3	8.9	7.7
	C ₄ H ₆	3.3	2.4	3.1	2.9	2.7	3.1	2.9	3.7	3.7	4.1	2.3	2.8	3.2
	C ₅	4.0	3.7	4.5	4.0	4.2	4.4	5.2	4.5	1.0	1.1	6.3	6.6	6.2
	B.T.X. *3	4.0	3.3	3.9	3.6	3.7	3.9	3.5	3.7	5.2	4.5	2.0	2.7	3.0
	そ の 他	20.6	24.2	16.3	21.9	17.3	15.2	17.8	18.0	19.7	16.7	35.7	41.1	31.9
	C ₂ ~C ₄ のオレフィン	65.7	65.2	69.3	65.0	70.8	72.1	68.9	67.7	67.8	70.7	52.3	45.8	52.7

第 5 表

		実 施 例 23		実 施 例 24		実 施 例 25		実 施 例 26	
触 媒		調製例 6 のもの		調製例 2 のもの		調製例 10 のもの		調製例 9 のもの	
2 価 金 属		Ca		Mg		Sr		Co・Ca	
反 応 温 度 (℃)		315		310		317		304	
反 応 時 間 (hr)		5	17	5	17	5	17	5	17
メタノール転化率 (%)		92.2	89.0	90.6	87.9	90.5	86.7	89.6	86.2
有 効 転 化 率 (%)		59.8	42.5	52.7	32.7	53.7	34.1	48.5	24.2
選 択 率 (%)	CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	26.3	25.9	27.1	25.8	28.9	29.3	27.0	27.0
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₈	23.0	25.0	24.4	26.3	25.5	28.8	23.7	27.8
	C ₄ H ₁₀	1.6	1.3	1.8	1.3	1.7	1.3	1.8	1.4
	C ₄ H ₈	10.5	9.7	10.8	9.5	11.4	9.4	10.6	9.8
	C ₄ H ₁₀	2.7	2.4	2.9	2.6	2.8	2.3	3.1	2.8
	C ₅ H ₁₂	3.3	2.9	3.4	4.3	3.2	4.3	3.3	4.3
	C ₅ H ₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0
	B.T.X. *3	4.6	3.5	5.0	3.5	4.1	3.8	5.1	3.4
	そ の 他	27.7	29.3	24.6	25.9	22.4	19.9	24.0	23.6
C ₃ ～C ₆ のオレフィン		59.8	60.6	62.3	61.6	65.8	67.6	61.3	64.5
活性低下速度 (%/hr)		1.45		1.67		1.63		2.02	

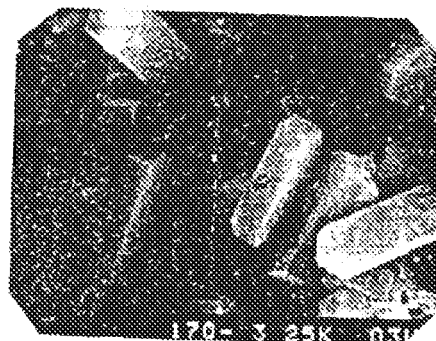
第 5 表 (続 き)

		実 施 例 27		実 施 例 28		比 較 例 4		比 較 例 5	
触 媒		調製例 13 のもの		調製例 21 のもの		比較調製例 3 のもの		比較調製例 5 のもの	
2 価 金 属		Mn		Mg		—		—	
反 応 温 度 (℃)		315		322		304		320	
反 応 時 間 (hr)		5	17	5	17	5	17	5	17
メタノール転化率 (%)		91.4	88.7	88.2	86.4	90.4	84.7	89.1	86.4
有 効 転 化 率 (%)		57.1	41.2	37.1	5.9	53.3	24.1	43.1	8.3
選 択 率 (%)	OH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	27.2	25.9	25.3	26.1	27.6	27.5	25.4	23.5
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₈	23.3	25.0	27.1	32.9	22.6	27.7	26.1	29.7
	C ₄ H ₁₀	1.7	1.3	1.2	0.8	2.0	1.4	1.3	0.7
	C ₄ H ₈	11.1	10.1	10.7	8.9	10.1	10.3	10.7	8.1
	C ₄ H ₁₀	3.0	2.7	2.2	2.6	3.4	2.9	3.2	2.5
	C ₅ H ₁₂	3.6	4.6	4.9	3.0	5.0	4.8	3.4	4.0
	C ₅ H ₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0
	B.T.X. *3	4.8	4.0	4.7	2.9	5.3	3.4	4.6	2.9
	そ の 他	25.3	26.4	23.9	22.9	23.7	22.0	25.3	28.6
C ₃ ～C ₆ のオレフィン		61.6	61.0	63.1	67.9	60.2	65.5	62.2	61.3
活性低下速度 (%/hr)		1.53		2.60		2.43		2.91	

4. 図面の簡単な説明

第1図は調製例17で調製された触媒の結晶の電子顕微鏡写真を示し、第2図は調製例17で調製された触媒のX線回折パターンを示すものである。また、第3図は調製例25で調製された触媒のX線回折パターンを示し、第4図および第5図は実施例29および実施例30における寿命試験の結果を示すグラフである。

第1図



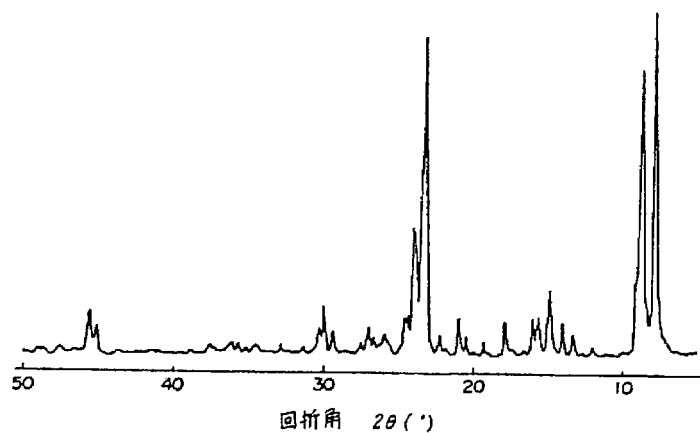
特許出願人 工業技術院長

指定代理人 化学技術研究所長 藤 益

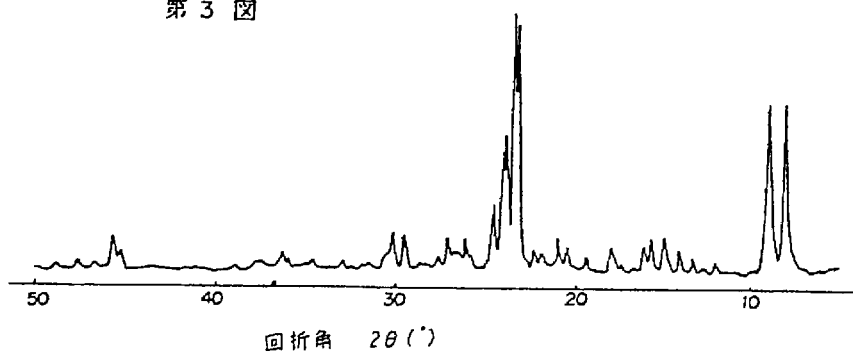


3μ

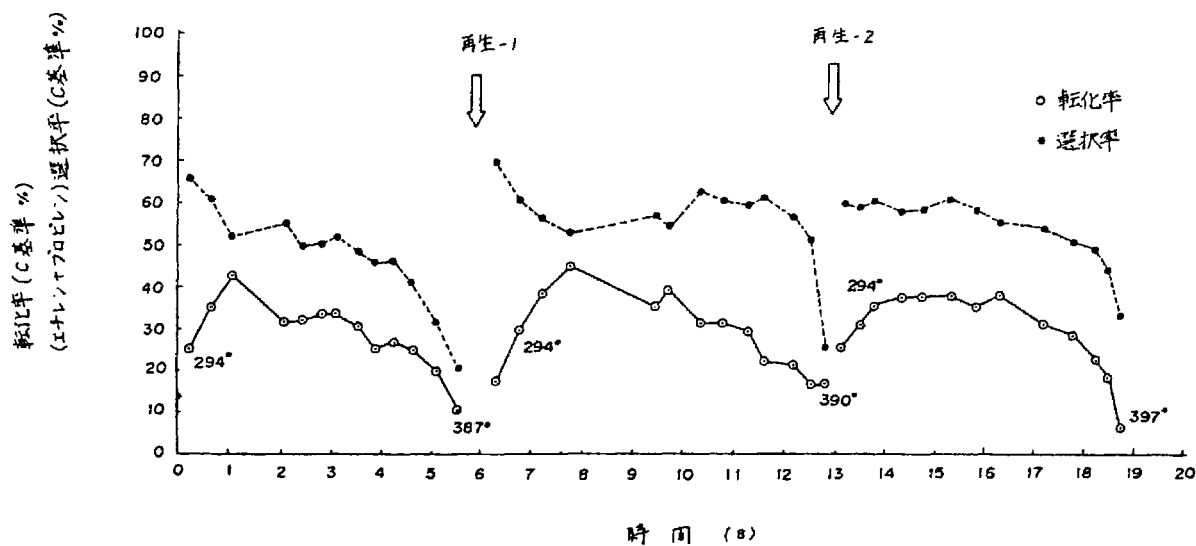
第2図



第3図



第 4 図



第 5 図

